

高压酸浸工艺条件探索及高温粒子行为研究^①

肖德超¹, 韦连军¹, 王世军¹, 杨宏¹, 邓金平¹, 马玄同¹, 蔡星²

(1. 宁波普勤时代有限公司广东分公司, 广东 佛山 528000; 2. 广东邦普循环科技有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 以印度尼西亚莫罗瓦利红土镍矿为原料, 考察了反应时间、反应温度、搅拌转速、酸矿比以及矿浆浓度等参数对浸出效果的影响, 同时借助热力学计算软件 PHREEQC 阐明浸出机理。结果表明, 反应时间 1 h、反应温度 250 °C、酸矿比 300 kg/t、矿浆浓度 (质量分数) 25% 条件下, 镍和钴浸出率分别为 98.40% 和 99.90%, 铁和铝浸出率仅分别为 3.84% 和 40.25%; 高压浸出具有高选择性的原因是: 高温不仅能促进铁铝水解反应, 同时也使 pOH 值从 14 降到 10, 抑制了铁、铝的浸出; 随着温度升至 200 °C 以上, H⁺ 数量增加, 保证有足够的 H⁺ 浸出镍钴金属。

关键词: 红土镍矿; 高压浸出; 高温; 镍; 钴

中图分类号: TF803.21

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.05.027

文章编号: 0253-6099(2025)05-0154-05

Exploration of HPAL Process Conditions and Analysis of Particle Behavior at High Temperatures

XIAO Dechao¹, WEI Lianjun¹, WANG Shijun¹, YANG Hong¹, DENG Jinping¹, MA Xuanton¹, CAI Xing²

(1. Guangdong Branch of Ningbo Contemporary Brunp Lygend Co., Ltd., Foshan 528000, Guangdong, China; 2. Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: With nickel laterite ore from Morowali of Indonesia as the raw material, effects of various factors, including reaction time and temperature, stirring speed, acid-to-ore ratio, and slurry concentration, on the leaching rate were systematically investigated. Additionally, the leaching mechanism was explored by using the PHREEQC, a thermodynamic calculation software. The results show that after one hour reaction at 250 °C, with acid-to-ore ratio of 300 kg/t and slurry concentration of 25%, the leaching rates of Ni and Co can reach 98.40% and 99.90%, respectively, while the leaching rates of Fe and Al are just 3.84% and 40.25%, respectively. The high selectivity of high pressure acid leaching (HPAL) is attributed by the factor that at high temperatures, not only the hydrolysis reaction of Fe and Al can be promoted, but also the pOH can be decreased from 14 to 10, which thereby inhibits leaching of Fe and Al. As the temperature rises to above 200 °C, the number of H⁺ increases, which can ensure a sufficient amount of H⁺ for leaching of nickel and cobalt metals.

Key words: nickel laterite ore; high pressure acid leach (HPAL); high temperature; nickel; cobalt

镍是重要的战略储备资源, 应用领域广泛。近年来, 随着新能源产业快速发展, 电池正极材料用镍进一步增加^[1]。当前, 已探明的镍资源中硫化镍矿约占 40%, 红土镍矿占比达到 60%^[2]。随着高品位硫化镍矿逐渐减少, 红土镍矿成为镍冶炼的重要原料。红土镍矿冶炼主要分为火法和湿法冶炼^[3-5]。随着环境保护要求逐渐提高, 迫切需求更加绿色的镍冶炼工艺^[6-7]。高压酸浸工艺比火法冶炼工艺更绿色环保、成

本更低、后续工艺衔接性更好^[8]; 高压酸浸工艺比常压浸出工艺浸出效率更高、成本相对较低^[9], 因此, 高压酸浸工艺成为研究重点。

印度尼西亚红土镍矿资源丰富, 镍年产量位居世界首位^[10]。本文以印度尼西亚莫罗瓦利红土镍矿为实验原料, 研究了酸矿比、反应温度、反应时间、矿浆浓度等因素对镍浸出率的影响, 并借用热力学计算软件 PHREEQC 分析高温对水相中 H⁺、OH⁻ 以及 SO₄²⁻ 行为

① 收稿日期: 2025-04-15

作者简介: 肖德超(1997—), 男, 山东青岛人, 硕士, 主要研究方向为镍的湿法冶炼。E-mail: 17561727476@163.com

的影响,从新的角度分析高压浸出工艺浸出有价金属的机理,以期为红土镍矿的开发提供技术依据。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料为印尼莫罗瓦利红土镍矿(褐铁矿型红土镍矿),原料化学成分分析结果如表1所示。

表1 原料化学成分分析结果(质量分数)

Table 1 Chemical composition of raw material %

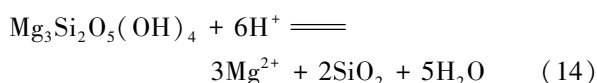
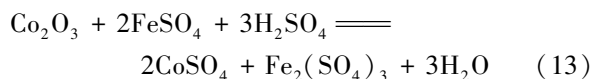
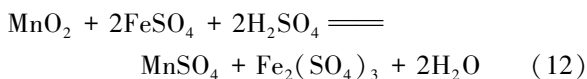
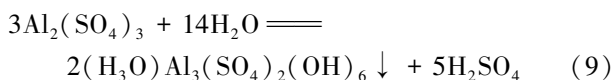
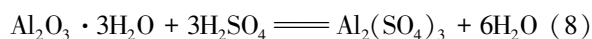
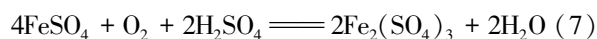
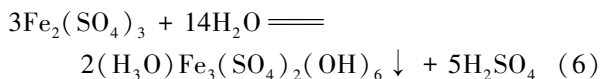
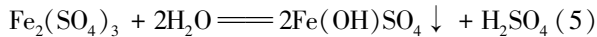
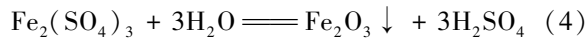
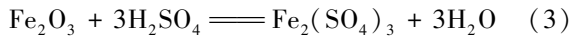
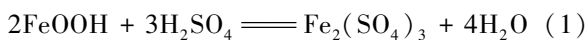
Ni	Co	Mn	Fe	Mg	Al	Cr	Si
1.15	0.08	0.59	41.11	2.19	4.40	1.00	8.15

1.2 实验设备及试剂

实验设备包括小型高压釜、SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵、725 ICP-OES型电感耦合等离子体发射光谱仪、电热恒温鼓风干燥箱等。实验试剂为98%浓硫酸(分析纯)。

1.3 实验原理

褐铁矿型红土镍矿主要为金属氧化物,根据当前研究,在高压酸浸过程中主要的浸出反应^[11-12]为:



1.4 实验方法

取300 g矿物,加入去离子水,配制不同浓度(质量分数,下同)的矿浆。充分混匀后置于小型高压釜中,加入适量浓硫酸,密封高压釜后,打开搅拌,升温

至设定温度后开始计时,达到设定的保温时间后,反应结束。将高压釜冷却至室温后,采用真空过滤机抽滤,使用725 ICP-OES型电感耦合等离子体发射光谱仪分析溶液成分。

采用热力学计算软件PHREEQC进行模拟实验,使用的数据库为phreeqc.dat,模拟参数根据实验确定的优化浸出条件下所得滤液成分进行设定。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对高压浸出的影响

反应温度250℃、矿浆浓度25%、搅拌转速130 r/min、酸矿比300 kg/t,反应时间对浸出率的影响如图1所示。随着反应时间延长,镍、钴等金属浸出率增加。浸出时间50 min时,镍、钴浸出率分别为95.01%、99.89%,可满足镍、钴浸出率大于95%的生产要求。继续延长反应时间,镍、钴浸出率增加不明显。鉴于生产实践和实验研究之间的差异,反应时间确定为60 min。

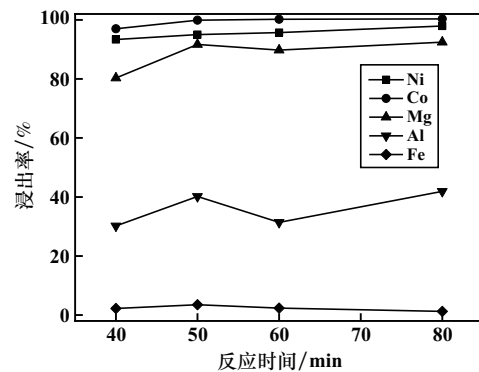


图1 反应时间对浸出率的影响

Fig.1 Effect of reaction time on leaching rates

2.2 矿浆浓度对高压浸出的影响

反应时间60 min,其他条件不变,矿浆浓度对浸出率的影响如图2所示。在实验研究的矿浆浓度范围内,镍、钴浸出率都在95%以上。矿浆浓度增加,Ni、Al、Mg等金属浸出率都有不同程度地增加,其中铝浸出率增加得更明显,表明保持高浓度矿浆有利于金属的浸出。考虑到矿浆运输条件的限制,矿浆浓度确定为25%。

2.3 搅拌速度对高压浸出的影响

矿浆浓度25%,其他条件不变,搅拌速度对浸出率的影响如图3所示。搅拌速度90~200 r/min范围内,镍、钴有价金属的浸出率都在95%以上,表明搅拌速度90 r/min就可以充分混匀矿物颗粒和溶液。选择搅拌速度130 r/min进行后续实验。工业生产的搅拌转速需通过放大实验、流体模拟计算以及生产调试最终确定。

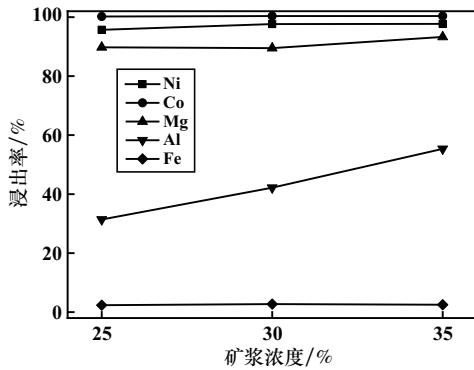


图2 矿浆浓度对浸出率的影响

Fig.2 Effect of slurry concentration on leaching rates

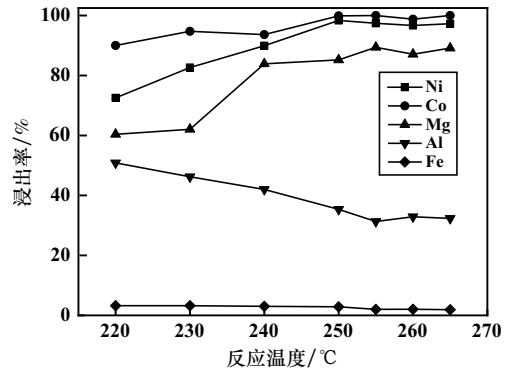


图5 反应温度对浸出率的影响

Fig.5 Effect of temperature on leaching rates

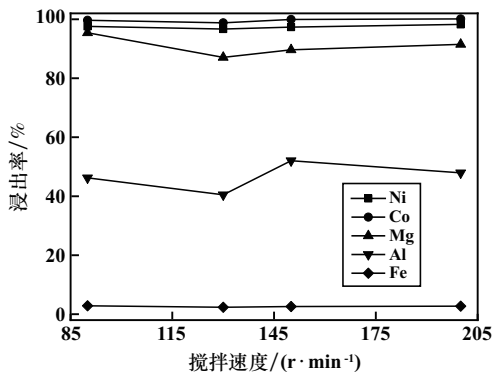


图3 搅拌速度对浸出率的影响

Fig.3 Effect of stirring speed on leaching rates

2.4 酸矿比对高压浸出浸出的影响

搅拌转速 130 r/min,其他条件不变,酸矿比对浸出率的影响如图4所示。随着酸矿比增加,镍、钴、铁、铝浸出率均增大。为了保证生产的浸出效果,同时降低铁、铝等杂质金属的浸出,酸矿比确定为 300 kg/t。

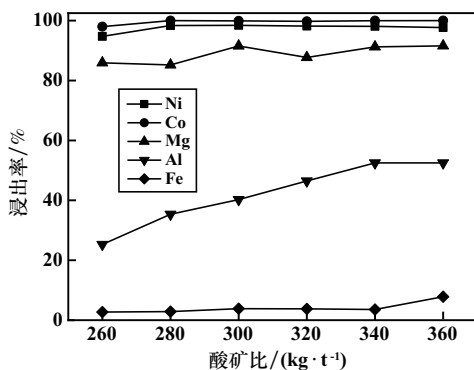


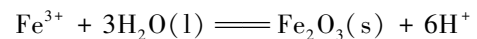
图4 酸矿比对浸出率的影响

Fig.4 Effect of acid-to-ore ratio on leaching rates

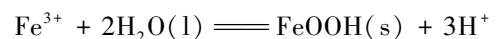
2.5 反应温度对高压浸出的影响

酸矿比 300 kg/t,其他条件不变,反应温度对浸出率的影响如图5所示。随着反应温度升高,镍、钴浸出率增加,铝浸出率明显下降,铁浸出率基本维持在3%以下。

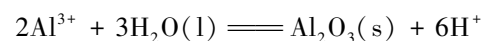
提高温度有利于铁、铝的脱除,这是因为高温促进了铁、铝水解反应^[13]的发生:



$$\Delta_r G_T^\theta = 120\,059.104 - 537.205T \quad (15)$$

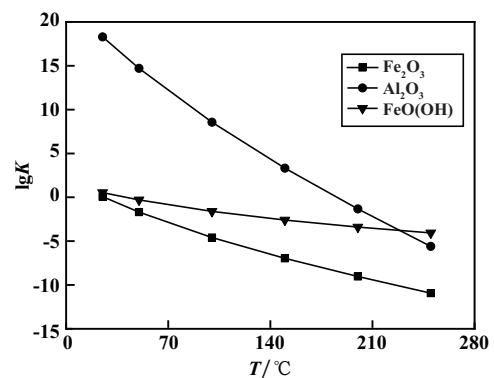


$$\Delta_r G_T^\theta = -495\,647.585 - 330.905T \quad (16)$$



$$\Delta_r G_T^\theta = 230\,227.861 - 459.954T \quad (17)$$

温度升高, $\Delta_r G_T^\theta$ 越负,有利于水解反应的发生。使用热力学计算软件计算水解反应的 $\lg K$ (离子积常数),结果如图6所示。沉淀反应的 $\lg K$ 随着温度升高而降低。这说明随着温度升高,铁、铝更容易转变为固相从溶液中脱离。

图6 温度对铁铝沉淀反应 $\lg K$ 的影响Fig.6 Effect of temperature on $\lg K$ in precipitation reactions of Fe and Al

综上所述,升高温度有利于有价金属的浸出和铁、铝的脱出。鉴于经济成本以及设备等因素的影响,在保证镍钴浸出效果的条件下,高压酸浸生产温度 250 °C 为宜。

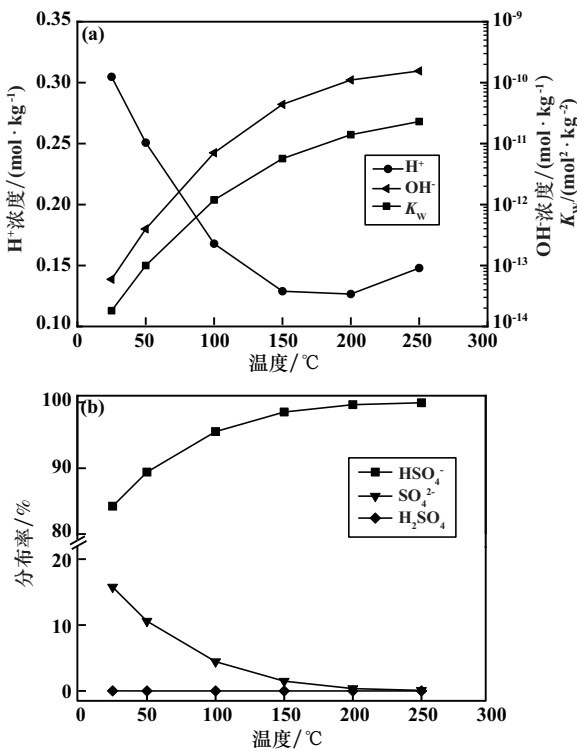
2.6 优化条件下的镍钴浸出

根据单因素实验的结果,获得优化工艺条件为:反

应时间 60 min,矿浆浓度 25%,搅拌转速 130 r/min,酸矿比 300 kg/t,温度 250 °C。在该条件下进行浸出综合实验,镍和钴浸出率分别为 98.43% 和 99.90%,铁和铝浸出率分别为 3.84% 和 40.25%。

2.7 高温下粒子行为对浸出选择性的影响

高压浸出具有较高的选择性,镍和钴浸出率分别为 98.43% 和 99.90%,铁、铝浸出率相对较低。高压浸出高选择性的原因不仅是铁、铝水解的增加,水相中其他粒子行为也会影响浸出效果。借助热力学计算软件 PHREEQC 预测高温高压环境对各粒子行为的影响。考虑到高压环境仅仅是为了保证高压釜内的沸腾,这里只研究温度对高压浸出的影响。水相中粒子性质随着温度的变化规律如图 7 所示。



(a) 料液中 H^+ 、 OH^- 浓度及 K_w 随温度的变化;

(b) 高压浸出料液中 SO_4^{2-} 的分布率

图 7 水相中粒子性质随着温度的变化规律

Fig. 7 Variation of particle properties in aqueous phase with temperature

H^+ 浓度随着温度增加先减小后增大。分析水相中各种粒子与 H^+ 的相互作用,推测可能硫酸根离子的存在形式影响了 H^+ 浓度的变化。随着温度增加, SO_4^{2-} 分布率逐渐趋近 0,基本以 HSO_4^- 形式存在。这意味着在高温高压环境中, H_2SO_4 电离出来的 H^+ 减少。这是 H^+ 浓度随着温度增加而减小的原因。水的离子积常数 K_w 随着温度升高而增大。这是水相中 H^+

浓度在 200 °C 以后逐渐增加的原因。在高温高压环境下, H^+ 浓度反而有一定程度上升,保证足够 H^+ 与金属氧化物发生浸出反应,这是镍、钴浸出率保持在 95% 以上的原因之一。

随着温度升高, OH^- 浓度增大, pOH 值从 14 降到 10,原因是 K_w 随着温度升高而增大。 H^+ 浓度降低以及 OH^- 浓度增加有利于铁、铝水解。这是高压浸出工艺可以高选择性浸出镍、钴等有价金属的原因。

3 结论

1) 高温高压酸浸的优化工艺条件为:反应时间 60 min,反应温度 250 °C,酸矿比 300 kg/t,矿浆浓度 25%。在此条件下,镍、钴浸出率分别为 98.40%、99.90%,铁、铝浸出率分别为 3.84%、40.25%。

2) 高压酸浸工艺能高选择性地浸出有价金属的原因是:高温条件下,受 SO_4^{2-} 影响, H^+ 浓度随着温度升高而减小,但随着离子积常数增加,温度继续升高到 200 °C 以上时, H^+ 浓度反而增加,这保证了镍、钴的浸出。

3) 铁铝浸出率较低的原因是:离子积常数随着温度升高而增大,导致 pOH 值从 14 降到 10,促进了铁、铝的水解,减少了杂质元素铁、铝的浸出。

参考文献 (References):

- [1] 应雄,汪寿阳,杨宇瑶. 能源转型下的锂、钴、镍资源需求及回收潜力分析: 基于电动汽车的视角[J]. 中国科学院院刊, 2024, 39(7): 1226-1234.
YING Xiong, WANG Shouyang, YANG Yuyao. Analysis of demand and recycling potential of lithium, cobalt, and nickel under energy transition: From perspective of electric vehicles[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2024, 39(7): 1226-1234.
- [2] 张邦胜,刘贵清,刘昱辰,等. 世界镍矿资源与市场分析[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(7): 94-98.
ZHANG Bangsheng, LIU Guiqing, LIU Yuchen, et al. Analysis of world nickel ore resources and market[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(7): 94-98.
- [3] 朱宇平. 红土镍矿湿法冶金工艺综述及进展[J]. 世界有色金属, 2020(18): 5-7.
ZHU Yuping. Review and development of hydrometallurgical process for laterite nickel ore[J]. World Nonferrous Metals, 2020(18): 5-7.
- [4] 王洋洋,王硕,崔伟勇,等. 褐铁矿型和蛇纹石型红土镍矿氯化浸出-选择性水解耦合提镍钴工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 115-118.
WANG Yangyang, WANG Shuo, CUI Weiyong, et al. A coupled process of chloridizing leaching and selective hydrolysis for extracting nickel and cobalt from limonite-type and serpentine-type nickel laterite ores[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023, 43(3): 115-118.

- [5] 肖仁栋,陈靖,胡美世,等. NaFeS₂强化褐铁矿型红土镍矿固态还原富集镍钴的研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):100-104.
XIAO Rendong, CHEN Jing, HU Meishi, et al. Enrichment of nickel and cobalt by solid-state reduction of limonite-type nickel laterite ore enhanced by NaFeS₂ [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(1):100-104.
- [6] 吴琦,马文军. 碳中和背景下电池镍行业发展趋势及应对措施[J]. 中国有色冶金, 2021,50(5):7-11.
WU Qi, MA Wenjun. Development trend and countermeasures of battery nickel industry in the background of carbon neutrality[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021,50(5):7-11.
- [7] 张振芳,陈秀法,李仰春,等. “双碳”目标下镍资源的综合利用发展趋势[J]. 矿产综合利用, 2022(2):31-39.
ZHANG Zhenfang, CHEN Xiufa, LI Yangchun, et al. Multipurpose utilization trend of nickel mineral resources under the goal of carbon peaking and carbon neutrality[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):31-39.
- [8] 陈学刚,祁永峰. 红土镍矿侧吹还原造锱熔炼试验研究[J]. 绿色矿冶, 2023,39(1):33-39.
CHEN Xuegang, QI Yongfeng. Experimental research by side-blown reducing-matting smelting of laterite nickel ore[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023,39(1):33-39.
- [9] 罗文波,江爱敏,洪开发,等. 红土镍矿常压还原浸出试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(5):124-127.
LUO Wenbo, JIANG Aimin, HONG Kaifa, et al. Experimental study on atmospheric pressure reduction leaching of nickel laterite ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(5):124-127.
- [10] 余海军,谢英豪,李爱霞. 红土镍矿冶炼技术的全球专利信息分析[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):96-101.
YU Haijun, XIE Yinghao, LI Aixia. Analysis of global patent information about metallurgical processing of nickel laterite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(2):96-101.
- [11] 赵鹏飞. 基于METSIM的红土镍矿高压酸浸平衡模拟计算[J]. 有色设备, 2023,37(2):70-76.
ZHAO Pengfei. High pressure acid leaching equilibrium simulation of laterite nickel ore based on METSIM [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023,37(2):70-76.
- [12] 赵顶,马保中,王成彦,等. 褐铁型红土镍矿湿法工艺研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2023,54(2):401-414.
ZHAO Ding, MA Baozhong, WANG Chengyan, et al. Research progress of limonitic laterite hydrometallurgy [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2023,54(2):401-414.
- [13] 王成彦,马保中. 红土镍矿冶炼 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2020.
WANG Chengyan, MA Baozhong. Laterite Nickel Ore Smelting [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020.
- 引用本文:肖德超,韦连军,王世军,等. 高压酸浸工艺条件探索及高温粒子行为研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(5):154-158.
XIAO Dechao, WEI Lianjun, WANG Shijun, et al. Exploration of HPAL process conditions and analysis of particle behavior at high temperatures [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(5):154-158.

关于检测学术不端的公告

为弘扬良好学术风气,保护知识产权,防止抄袭、伪造、篡改、不当署名、一稿多投、一个学术成果多篇发表等学术不端行为,本刊与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,由中国学术期刊(光盘版)电子杂志社学术不端文献检测中心对本刊网络版刊登的文章进行系统检测,并按照“《中国学术期刊网络出版总库》删除学术不端文献暂行办法”,对出现以上学术不端行为的文章作出严肃处理。

特此公告!

矿冶工程杂志编辑部
2025年10月